

PAT-NO: JP356103871A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 56103871 A

TITLE: BATTERY

PUBN-DATE: August 19, 1981

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
TOBISHIMA, SHINICHI
YAMAKI, JUNICHI
YAMAJI, AKIHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>	N/A

APPL-NO: JP55005769

APPL-DATE: January 23, 1980

INT-CL (IPC): H01M004/60

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a chargable lithium battery which has a large discharge capacity as well as a high energy density, by employing a triphenylmethane dye as a positive active material of a lithium battery.

CONSTITUTION: A triphenylmethane dye such as malachite green, the Brilliant Green GX, magenta, parafuchsine, aurin or chrome violet is used as a positive active material. A mixture of the positive-active-material powder with a binding-agent powder is placed on a supporting body made of nickel, a stainless steel or the like, before it undergoes compression molding, thus a positive electrode being formed. A sheetlike lithium is used as a negative active material. An electrolyte is made of a combination of an aprotic organic solvent such as propylene carbonate, ethylenecarbonate or γ -butyrolactone with a lithium salt such as LiClO₄, LiAlC₂ or LiCl. Or else, a solid electrolyte whose conductive body is Li is employed.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1981-72634D

DERWENT-WEEK: 198140

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Storage battery with improved discharge capacitance and energy density - comprising positive electrode activator of tri:phenylmethane dye, lithium negative electrode activator and electrolyte

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE CORP[NITE]

PRIORITY-DATA: 1980JP-0005769 (January 23, 1980)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 56103871 A	August 19, 1981	N/A	007	N/A
JP 88013308 B	March 24, 1988	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 56103871A	N/A	1980JP-0005769	January 23, 1980

INT-CL (IPC): H01M004/60

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 56103871A

BASIC-ABSTRACT:

Storage battery comprises a positive electrode activator, a negative electrode activator consisting of Li and an electrolyte. The positive activator consists of triphenyl methane dye.

The positive electrode activator improves the discharge capacitance and energy density of the battery, so the battery is small.

In an example, a positive electrode was placed in a Ni plated brass case. An electrolyte impregnating sheet of C fibre and a separator of porous polypropylene film were placed on the electrode. The electrolyte was impregnated in the sheet and the separator. The Li electrode was placed on the separator. The case was sealed by a cap. The electrolyte consisted of a solvent of propylene carbonate and a solute of 1 mol/l LiClO₄. The positive electrode consisted of a mixt. of 50wt.% of the activator and 50wt.% of an acetylene black. The activator was triphenyl methane.

TITLE-TERMS: STORAGE BATTERY IMPROVE DISCHARGE CAPACITANCE ENERGY DENSITY

COMPRISE POSITIVE ELECTRODE ACTIVATE TRI PHENYLMETHANE DYE

LITHIUM
NEGATIVE ELECTRODE ACTIVATE ELECTROLYTIC

DERWENT-CLASS: A85 E14 L03

CPI-CODES: A12-E06; E10-J02B3; L03-E01B;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A103 A940 C017 C108 C300 C730 C801 C803 C804 C805
C807 M411 M782 M903 M910 Q454 R043

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

G010 G019 G100 M1 M121 M129 M132 M150 M280 M311
M321 M343 M414 M510 M520 M533 M540 M610 M782 M903
Q454 R043

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1826U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0231 0248 2513 2653 2739

Multipunch Codes: 011 04- 041 046 050 435 575 595 60- 623 627 688

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-103871

⑮ Int. Cl.³
H 01 M 4/60

識別記号 庁内整理番号
2117-5H

⑯ 公開 昭和56年(1981)8月19日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 電池

⑮ 特 願 昭55-5769

⑯ 出 願 昭55(1980)1月23日

⑰ 発明者 薩島真一

茨城県那珂郡東海村大字白方字
白根162番地日本電信電話公社
茨城電気通信研究所内

⑰ 発明者 山木準一

茨城県那珂郡東海村大字白方字
白根162番地日本電信電話公社
茨城電気通信研究所内

⑰ 発明者 山路昭彦

茨城県那珂郡東海村大字白方字
白根162番地日本電信電話公社
茨城電気通信研究所内

⑯ 出願人 日本電信電話公社

⑰ 代理人 弁理士 雨宮正季

明細書

発明の名称 題 項

特許請求の範囲

正極活性物質はトリエニルメタン系であり、
負極活性物質はリチウムであり、電解質物質は正極
活性物質及びリチウムに対して化学的に安定であり、
かつリチウムイオンが正極活性物質と電気化学反応
をするための移動を行なう物質であることを特徴
とする。

発明の詳細な説明

本発明は小型にして放電容量の大きい一次及び
二次電池に適し、更に詳細にはリチウムを負極活性
物質として用いる電池に関する。

従来からリチウムを負極活性物質として用いる高
エネルギー密度電池に対する提案は多くなされてお
り、例えば、正極活性物質として Ba_2 及び I_2 等のよ
うなハロゲン、 CuF_2 、 AgF_2 、 AgF 、 NiF_2 、 $CuCl_2$ 、

$AlCl_3$ 、 $NiCl_2$ 、 CoF_3 、 CrF_3 、 MnF_3 、 SbF_3 、 CdF_3 、
 AsF_3 、 HgF_2 、 $CuBr$ 、 $CdCl_2$ 、 $PbCl_2$ 、 $NiCl$ 及び
 $CoCl_2$ 等のようないかなる金属ハロゲン化物、 $AgSCN$ 、 $CuSCN$ 及び
 $Ni(SCN)_2$ 等のようないかなる金属ロダン化物、 MnO_2 、
 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 SnO_2 、 PbO_2 、 TiO_2 、 Bi_2O_3 、 CrO_3 、
 Fe_2O_3 、 NiO 、 AgO 、 HgO 、 Cu_2O 、 CuO 、 Ag_2WO_4 等
のようないかなる金属酸化物、 NiS_x 、 $AgBS$ 、 $CuBS$ 、 $Pb_xB_2S_4$
及び MnB_2S_4 等のようないかなる金無機化物、 TiS_2 、
 $NbSe_3$ 及び WS_3 等のようないかなる層状化合物、フッ化鉄
鉱、更にはベンゾキノン類、ジニトロベンゼン等
の有機化合物及び $POCl_3$ 、 $SOCl_2$ 、 SO_2Cl_2 等のよ
うなオキシハライド等を用いた電池が提案されて
いる。そして具体的には、例えば正極活性物質とし
て無鉛及びフッ素のインテーカレーション化合物、
負極活性物質としてリチウム金属をそれぞれ使用し
た電池が知られており（米国特許第3,514,337を
明細書参照）。又、フッ化無鉛を正極活性物質とし
たりチウム電池（松下電器社製）及び二硫化マン
ガンを正極活性物質としたリチウム電池（三洋電機
社製）が既に市販されている。しかしながらこれら
の電池は充電不能で二次電池として使用できな

いという欠点がある。又、正極活性物質としてチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオビウム、タンタル、バナジウムの酸化物、セレン化物、アルル化物を用いた電池（米国特許第4,089,052号明細書参照）及び酸化クロム、セレン化ニオビウム等を用いた電池〔J. Electrochem. Soc., vol. 124, No. 7 第 968 号及び第 325 号（1977 年）参照〕等が開示されている。しかしながら、これらの電池はその電気特性から必ずしも充分であるとはいえないかつた。

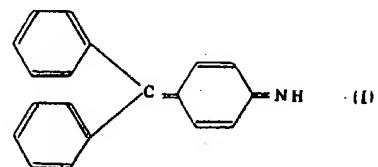
本発明は、このような現状に鑑みてなされたものであり、その目的は小型であり、かつ放電容量が大で高エネルギー密度のしかも充電可能な電池を提供することである。

本発明につき概説すれば、本発明の電池は正極活性物質はトリフェニルメタン染料であり、負極活性物質はリチウムであり、电解質物質は正極活性物質及びリチウムに対して化学的に安定であり、かつリチウムイオンが正極活性物質と電気化学反応をするための触媒を行なう物質である事を特徴とする

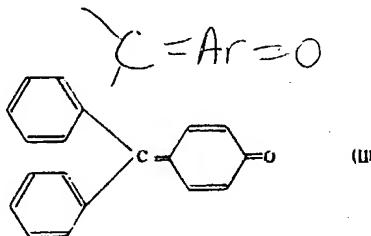
ものである。

本発明によれば、小型で、放電容量が大きく、高エネルギー密度の、充電可能な電池を提供しえるとより利点がある。

本発明を詳説して説明すると、本発明の電池の正極活性物質はトリフェニルメタン染料であり、トリフェニルメタン染料の色原体はフクソニイミン（式II）およびフクソン（式III）で、ベンゼン核（またはナフタリン核）の 1 つは、P-キノン型をもつている。フクソニイミン系においては、中心炭素に対しパラ位のアミノ基が助色効果を有わし、フクソン系においてはパラの酸素がこの作用を有む。



(3)



正極活性物質として使用されるトリフェニルメタン染料の一例を以下に示す。

(1) ジアミノ染料（フクソニイミン系）

マラカイトグリーン、ブリリアントグリーン GX、ペーシックシアニン 6G、アシッドライトグリーン SF、ライトグリーン SF ブリュシェ、エリオグラウシン A、キシレンブルー VS、バテントブルー AF、ブリリアントインドブルー SG、シアノール FFG、シアノールエクストラ、バテントブルー V、ワールグリーン S(B)、ワールグリーン BB、ナフトレングリーン V。

(2) トリアミノ染料（フクソンイミン系）

マジエンタ、ニューマジエンタ、パラフクシン、メチルグアイオレット、クリスタルグアイオレット、メチルグリーン、ペイシックブルー

(4)

18. グイクトリアブルー B、グイクトリアビュアブルー、スピリットブルー、アシッドマジエンタ O、ソリウブルズカイブルー、ソリウブルブルー、アシッドグアイオレット 4B、アシッドグアイオレット 6BN、ワールブルー 5B、ブリリアントインドシアニン 6B、ブリリアントインドシアニン G、ブリリアントワールブルー FFR、アシッドブリリアントブルー R エクストラ、ワールファストブルー FBL、ワールファストブルー FGL。

(3) オキシ・フクソン染料

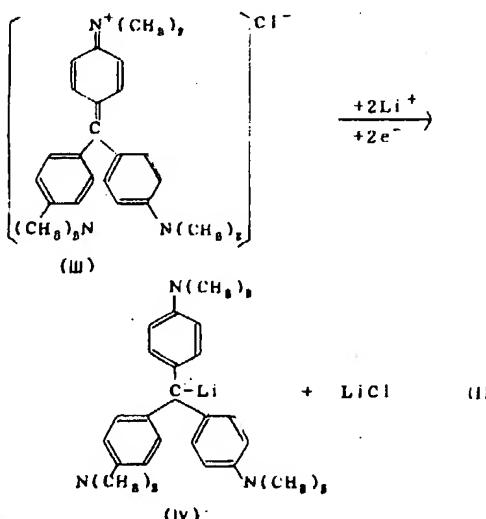
オーリン、クロムグアイオレット、クロムブリリアントバイオレット RE、クロムブリリアントグアイオレット 5R、クロムブリリアントグアイオレット BR、メタクロムグアイオレット 2R、クロムピュアブルー BX、クロムブリリアントブルー GX、エリオクロムシアニン R、エリオクロムアズロール BX、ナフトクロムグリーン G、ナフトクロムブルー BN。

本発明の電池における正極活性物質であるトリフ

(5)

(6)

エニルメタン染料とリチウムイオンとの電気化学反応はクリスタルヴァイオレット(III)を例にとると次式(II)のように進行すると考えられる。



トリフェニルメタン染料は、青色又は緑色等に着色しており、電気化学反応の結果生じる物質、例えば前式の(IV)は一般に無色であるため電極ケ

(7)

ルプロトン性有機溶媒と $LiClO_4$, $LiAlCl_4$, $LiBF_4$, $LiCl$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$ 等のリチウム塩との組合せ又は Li^+ を伝導体とする固体内解質或いは浴解塩など一般にリチウムを負極物質として用いた電池で使用される既知の電解質を用いることができる。

又電極構成上、必要な場合は多孔質のポリプロピレン等よりなる隔膜を使用してもよい。

次に、本発明を実験例により説明するが、本発明はこれらによりなんら限定されるものではない。なお実験例において電池作製及び測定はアルゴンガス雰囲気下で行なつた。

実験例 1

図1図は本発明の具体例であるボタン型電池の特性測定用電池セルの断面構造図であり、1はメタキを施した真鍮製容器、2はリチウム負極、3は多孔質ポリプロピレン製隔膜、4はカーボン被覆よりなるフエルト、5は止端台剤、6a, 6bはテフロン吸収器、7はNiリード線を示す。

容器1の直径20mmの凹面内に止端台剤5を挿入

ースの一部を透明にすれば、電極の放電状態を止端台剤の色変化により判断しえる。

本発明における正極物質として前述トリフェニルメタン染料を使用する場合、正極はトリフェニルメタン染料の粉末又はこれと結合剤粉末との混合物をニッケル、ステンレス等の支持体上に放電状態に圧縮成型するか又はトリフェニルメタン染料の粉末に導電性を付与するための炭素粉末を混合し、この混合物（正極合剤）を金属性にいれ、或いは前記混合物を粘合剤と混合してニッケル、ステンレス等の支持体上に圧縮成型する等の手段により形成することができる。

負極物質であるリチウムは一般的のリチウム負極のそれと同様にシート状として、又はそのシートをニッケル又はステンレスの網に貼りして用いて形成することができる。

電解質としては例えばプロピレンカーボネイト、エチレンカーボネイト、アーブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ニトロメタン等の

(8)

その上に電解液を用いたフエルト4を載せ、隔膜3を介してリチウム負極2を収容し、容器6a, 6bでしめつけた。リチウム負極2は直径20mmの円板で、カーボン被覆よりなるフエルト4、隔膜3も円板形である。電解液としては蒸留脱水プロピレンカーボネートに溶解した $LiClO_4$ の1モル/8浴液を用い、隔膜3、フエルト4及び止端台剤5に含浸させて使用した。正極合剤5はクリスタルヴァイオレット0.1gと0.1gのアラチエンプラックを混合して形成した。

このようにして作製した電池の初期電圧は、3.05Vであった。1mAの定電流放電を行なつたところ放電時間と電圧の関係は第2図のようになり、クリスタルヴァイオレットの量に対する仙としては、電圧が1Vに低下するまでの放電容量は335Ah/kgでありエネルギー密度は452Wh/kgであった。放電曲線は2段であり斜1番目の平坦部まで2電子供与とすれば、1.6Vまでの正極物質の利用率は82%であり、その他の電気化学反応の後にさらにLi+が反応生成物と電気化学反

(9)

(10)

電をすることが予想される。

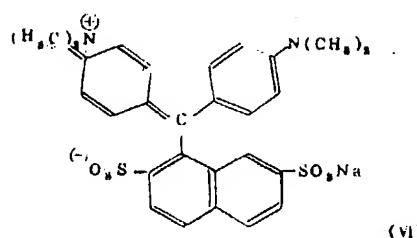
実施例2

正極合剤として0.05gのクリスタルグアイオレットと0.05gのアセチレンブラックを実施例1と同じ電解液と混合して用いた以外は実施例1と同様にして第1回に示した電池を作製した。

この電池を1mAで3時間定電流放電し(60Ah/ V の容量)、その後1mAで3時間定電流充電するサイクル試験を行なつたところ、第1回目の放電時間と電圧の關係は第3回(1h)のようになり、3時間後の電圧は1.9Vであつた。第2回目の放電時間と電圧の關係は第3回(1h)のようになり、3時間放電後の電圧は1.68Vであり、第5回目の放電時間と電圧の關係は第3回(1h)のようになり、3時間放電後の電圧は1.25Vであつた。さらに第8回目の放電時間と電圧の關係は、第3回(1h)のようになり、3時間放電後の電圧は1.14Vであつた。実施例1と2によりクリスタルグアイオレットを正極活性物質として用いたリチウム電池は高エネルギー密度でしかも充電可能な二次電池を実現できる。

(11)

0.05gのアセチレンブラックを実施例1と同じ電解液と混合した以外は実施例1と同様にして第1回に示した電池を作製した。上記正極活性物質の構造式を式(V)に示す。



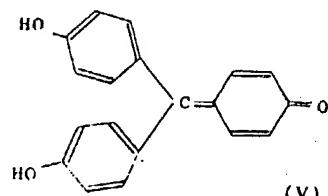
この電池の初期電圧は3.05Vであつた。1mAの定電流放電を行なつたところ、放電時間と電圧の關係は第5回のようになつた。1V終止電圧の放電容量は100Ah/ V であり、エネルギー密度は156Wh/ kg であつた。又、光電も可能であつた。

実施例5

正極合剤として0.05gのアシッドブリリアントブルーR、0.05gのアセチレンブラックを実施例1と同じ電解液と混合した以外は実施例1と同様

実施例3

正極合剤として0.05gのオーリンと0.05gのアセチレンブラックを実施例1と同じ電解液と混合して用いた以外は実施例1と同様にして第1回に示した電池を作製した。上記正極活性物質の構造式を(VI)式に示す。



このようにして作製した電池の初期電圧は3.35Vであつた。1mAで定電流放電したところ、放電時間と電圧の關係は第4回のようになり、1V終止電圧の放電容量は、130Ah/ V でありエネルギー密度は220Wh/ kg であつた。又光電も可能であつた。

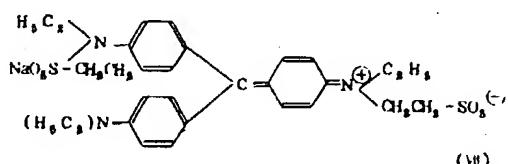
実施例4

正極合剤として0.05gのエリオグリーンBと

(12)

にして第1回に示した電池を作製した。上記正極活性物質の構造式を式(VII)に示す。

この電池の初期電圧は、3.10Vであつた。1mAの定電流放電を行なつたところ放電時間と電圧の關係は第6回のようになつた。1V終止電圧の放電容量は160Ah/ V であり、エネルギー密度は276Wh/ kg であつた。又、光電も可能であつた。



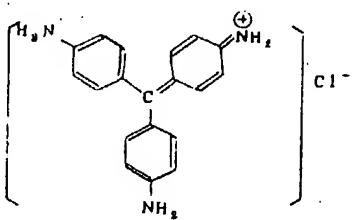
実施例6

正極合剤として0.05gの塩化メチルロゲリニンと0.05gのアセチレンブラックを実施例1と同じ電解液と混合した以外は実施例1と同様にして第1回に示した電池を形成した。

上記正極活性物質の構造式を式(VIII)に示す。

(13)

(14)



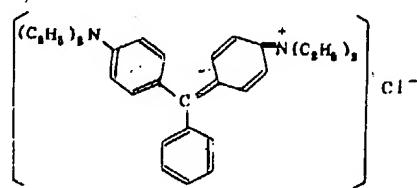
(VIII)

この電池の初期電圧は3.05Vであつた。1mAの定電流放電を行なつたところ、放電時間と電圧の関係は第7図のようになつた。1V終止電圧の放電容量は190Ah/Ahでありエネルギー密度は281Wh/Ahであつた。又、充電も可能であつた。

実施例7

止動剤として0.05gのブリリアントグリーンと0.05gのアセチレンブラックを実施例1と同じ解説と混合した以外は、実施例1と同様にして第1図に示した電池を形成した。

上記止動物質の構造式を式(IX)に示す。



(IX)

この電池の初期電圧は3.00Vであつた。1mAの定電流放電を行なつたところ、放電時間と電圧の関係は、第8図(a)のようになつた。1V終止電圧の放電容量は80Ah/Ahでありエネルギー密度は122.7Wh/Ahであつた。17時間放電した後、1mAの定電流充電を23時間行なつたところ、充電時間と電圧の関係は第8図(b)のようになり、さらにその後、1mAの定電流放電を行なつたところ放電時間と電圧の関係は第8図(c)のようになつた。1V終止電圧の放電容量は260Ah/Ahでありエネルギー密度は417Wh/Ahと第1回目の放電と比較して、放電容量、エネルギー密度ともに増大している。

以上の説明から明らかのように本発明によれば、リチウム電池の正極物質としてトリフェニルメ

(15)

(16)

タン染料を用いることにより小型でかつ高エネルギー密度で充放電可能な電池を形成できる。

図面の簡単な説明

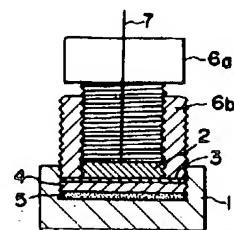
第1図は本発明の一具体例であるボタン型電池の外観と定電流充電セルの断面概略図、第2図から第7図までは本発明の実施例における電池の放電時間と電圧の関係を示したグラフ、第8図は本発明の実施例における電池の充放電時間と電圧の関係を示したグラフである。

- 1…容器、2…リチウム負極、3…隔膜、
4…フェルト、5…止動剤、6…テフロン製容器、
7…Niリード板。

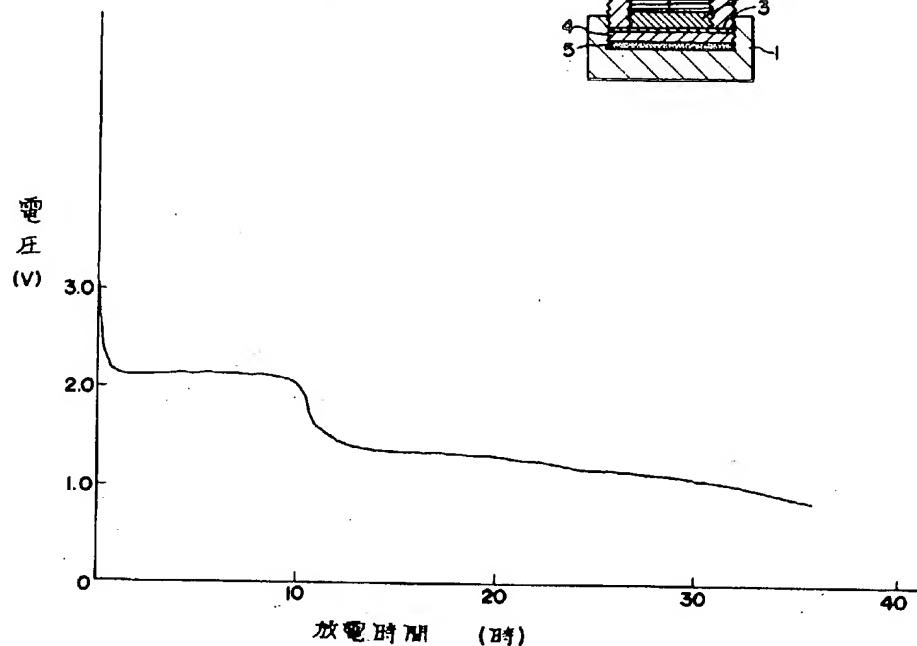
出願人代理人　川　吉　正　子

(17)

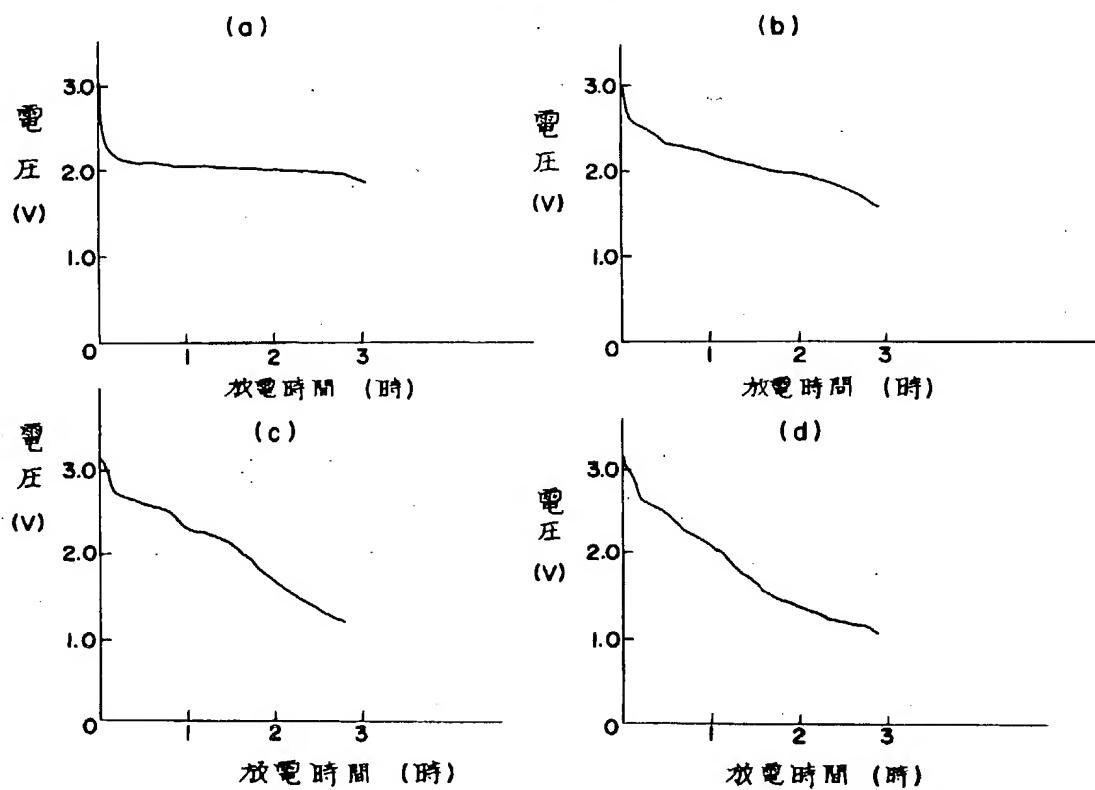
第1図



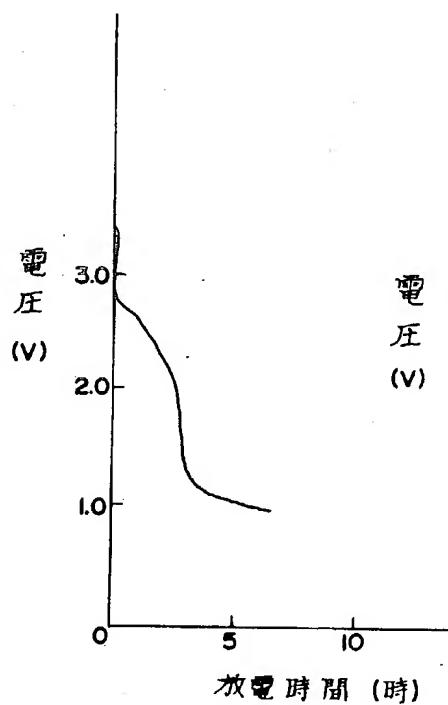
第2図



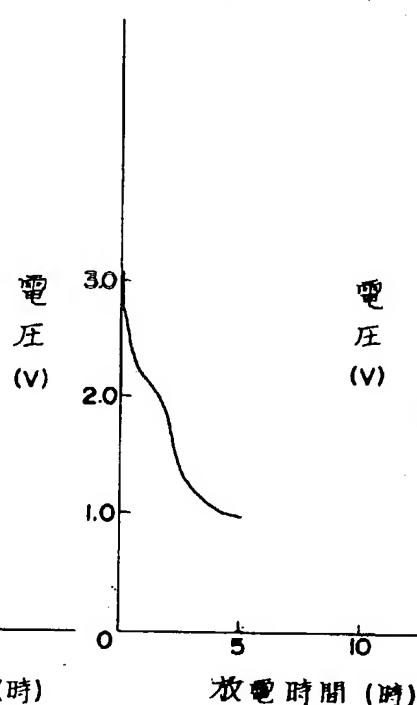
第3図



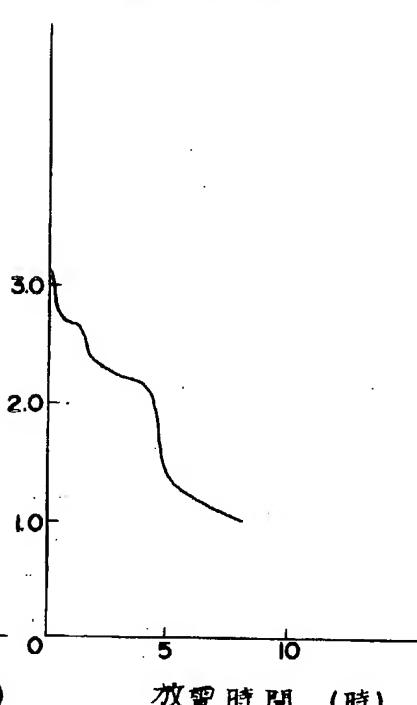
第 4 図



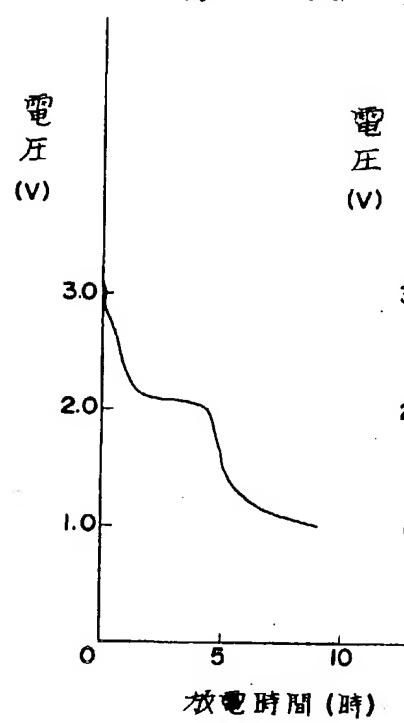
第 5 図



第 6 図



第 7 図



第 8 図

